

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年3月21日 (21.03.2002)

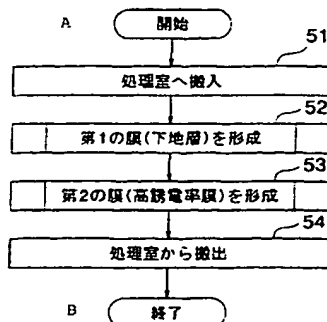
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/23614 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/336, 29/78 丁目18-1-304 Kanagawa (JP). 高橋 毅 (TAKAHASHI, Tsuyoshi) [JP/JP]. 青山真太郎 (AOYAMA, Shintaro) [JP/JP]. 神力 博 (SHINRIKI, Hiroshi) [JP/JP]. 井下田真信 (IGETA, Masanobu) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロンエイ・ティー株式会社内 Yamanashi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08000
- (22) 国際出願日: 2001年9月14日 (14.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-282409 2000年9月18日 (18.09.2000) JP
- (74) 代理人: 須山佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒101-0046 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番6号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桐生秀樹 (KIRYU, Hideki) [JP/JP]; 〒228-0802 神奈川県相模原市上鶴間8
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FILM FORMATION OF GATE INSULATOR, APPARATUS FOR FILM FORMATION OF GATE INSULATOR, AND CLUSTER TOOL

(54) 発明の名称: ゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、クラスターツール



A...START
51...TRANSPORT INTO TREATMENT CHAMBER
52...FORM FIRST FILM (SUBSTRATE LAYER)
53...FORM SECOND FILM (HIGH DIELECTRIC CONSTANT FILM)
54...TRANSPORT OUT OF TREATMENT CHAMBER
B...END

(57) Abstract: This film forming method comprises a first step of forming a first insulation film the essential component of which is a material having a first dielectric constant over the surface of a semiconductor substrate and a second step of forming a second insulation film the essential component of which is a material having a second dielectric constant larger than the first one over the first insulation film to be thicker than this first insulation film. Since the process of film formation of a high dielectric constant material that constitutes the second insulation film is executed by following the formation of a barrier layer that is the first insulation film, it is possible to form a gate of high dielectric material stable to the substrate.

[続葉有]



(57) 要約:

半導体基板の面上に、第 1 の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第 1 の絶縁膜を形成する第 1 の工程と、第 1 の絶縁膜上に、前記第 1 の比誘電率より大きな第 2 の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第 2 の絶縁膜を前記第 1 の絶縁膜の膜厚より厚く形成する第 2 の工程とを有する。第 2 の絶縁膜たる高誘電率材料の膜形成プロセスを第 1 の絶縁膜たるバリヤとなる層形成に続けて行うので、基板に対して安定した高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

明 細 書

ゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、クラスターツール

5 技術分野

本発明は、F E Tのゲートを形成するためのゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、およびそのような装置を有するクラスターツールに係り、特に、高速動作かつ低消費電力化に適するゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、およびそのような装置を有するク

10 ラスターツールに関する。

背景技術

M O Sトランジスタ集積デバイスにおいては高集積化のため製造プロセス技術の微細化が進行している。高集積化のメリットのひとつに高速動作化が挙げられるが、トランジスタのゲート絶縁膜について言うと、その厚さをより薄く形成する必要がある。一方、ゲート絶縁膜を薄くすると、リーク電流が増加し消費電力の点では不都合が生じる方向に作用する。

一般的にゲート絶縁膜にはS i O₂が用いられてきたが、近時の微細化プロセスではリーク電流の点でS i O₂の薄膜化が限界に達しつつある。そこでより厚い膜で同等の高速性などの仕様を満足する高誘電率材料が注目されている。

高誘電率材料は、基板となるS iとの相性が必要となる。例えば、高誘電率材料を構成する酸素原子が基板S iに取り込まれ易いものであると、高誘電率材料からなる膜と基板S iとの間（界面）に遷移相が発生し、膜質が劣化する。

発明の開示

本発明は、上記した状況を考慮してなされたもので、バリヤとなる層形成を前処理として行うことによって高誘電率材料のゲート形成を可能とするゲート絶縁体の成膜方法、ゲート絶縁体の成膜装置、およびそのような装置を有するクラスターツールを提供することを目的とする。

上記の課題を解決するため、本発明に係るゲート絶縁体の成膜方法は、半導体基板の面上に、第1の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第1の絶縁膜を形成する第1の工程と、前記形成された第1の絶縁膜上に、前記第1の比誘電率より大きな第2の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第2の絶縁膜を前記第1の絶縁膜の膜厚より厚く形成する第2の工程とを有することを特徴とする。

第1の絶縁膜は、半導体基板と高誘電率の第2の絶縁膜との間に位置するものであるが第2の絶縁膜形成とは別に形成される。この別個に形成されごく薄い第1の絶縁膜の上に高誘電率の第2の絶縁膜を形成する。

したがって、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成たる前処理に続けて行うので、基板に対して安定した高誘電率材料のゲート形成が可能になる。ここで、前記第1の工程と前記第2の工程とは、同一の処理室で行うようにしてもよい。同一の処理室で二つの工程を行えば、製造に要する負担を減少させることができる。

前記第1の絶縁膜は、本質的な成分として、 SiO_2 、 SiON 、 Si_3N_4 のいずれかを例示できる。バリアとなる層を形成するものである。

また、前記第2の絶縁膜は、本質的な成分として、 ZrSiO_x 、 ZrO_2 、 HfSiO_x 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrTiO_4 、 $\text{BST}((\text{Br}, \text{Sr})\text{TiO}_3)$ 、 $\text{STO}(\text{SrTiO}_3)$

3)、 La_2O_3 、 La_2SiO_5 のいずれかを例示できる。高誘電率膜を形成するものである。

また、例えば、前記第1の工程は、酸素ラジカルを含む雰囲気中でなされ得る。酸素ラジカルにより半導体基板面上にその酸化物の膜を形成する。半導体基板がSiであるならば SiO_2 膜が形成される。

好ましい例として、前記酸素ラジカルは、酸素ガスに紫外線を照射して発生され得る。

また、好ましい例として、前記酸素ラジカルは、酸素ガスに高周波電気エネルギーを供給することにより発生され得る。

10 また、例えば、前記第1の工程は、 SiO_2 膜を形成する工程と、前記形成された SiO_2 膜を酸化窒化膜に改質する工程とを具備する。これにより、 SiON 膜を第1の絶縁膜として形成することができる。

また、例えば、前記第1の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に繰り返すことによりなされ得る。

ここで、前記原料ガスは、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、TEOS（テトラエトキシシリコン）のいずれかを例示でき、前記酸化剤は、 H_2O 、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、NO、 N_2O 、 NO_2 のいずれかを例示できる。

20 さらに、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を1回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を加えてもよい。このような残留物除去により第1の絶縁膜の形成膜質を向上できる。

25 また、例えば、前記第1の工程は、酸化剤ガスないし原料ガスを前記処理室に導入することによりなされ得る。

ここで、前記酸化剤ガスないし原料ガスは、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 $(H_2 + O_2)$ 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 $SiCl_4$ 、 $TEOS$ 、 $(SiH_2Cl_2 + NH_3)$ 、 $(SiCl_4 + NH_3)$ のいずれか一つ以上とすることを例示できる。

- 5 また、前記第 2 の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返すことによりなされ得る。

ここで、前記第 2 の工程の前記原料ガスは、 Zr 、 Si 、 Hf 、 Ta 、 Al 、 Ti 、 La のいずれか一つ以上を組成として有することを例示できる。

10 ける。

例えば、前記第 2 の工程の前記原料ガスは、 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 、 $SiCl_4$ 、 SiH_2Cl_2 、 $SiCl_4$ 、 $TEOS$ 、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Hf(N(C_2H_5)_2)_4$ のいずれか一つ以上であり、前記酸化剤は、 H_2O 、 $(H_2 + O_2)$ 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 のいずれかであることを例示できる。

15 のいずれかであることを例示できる。

上記の所定の順序は、例えば、原料ガスに 2 種のものを用意し、それらの処理室への導入を交互にすることができる。例えば、一方を $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ とし、他方を $TEOS$ とすることを例示できる。この場合の酸化剤には H_2O を例示できる。このような組合せで第 2 の膜として高誘電率の $ZrSiO_x$ の膜を形成できる。

20 膜として高誘電率の $ZrSiO_x$ の膜を形成できる。

さらに、前記第 2 の工程が、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を 1 回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を加えてもよい。このような残留物除去により高誘電率の第 2 の絶縁膜の形成膜質を向上できる。

25 加えてもよい。このような残留物除去により高誘電率の第 2 の絶縁膜の形成膜質を向上できる。

また、前記第 2 の工程は、原料ガスを前記処理室に導入することによりなされ得る。

ここで、前記第 2 の工程の原料ガスは、 $Ta(O-Et)_6$ 、 $Zr(OC(CH_3)_4)_2$ 、 $Ba(dpm)_2$ 、 $Sr(dpm)_2$ 、 $Ti(O-i-Pr)_2(dpm)_2$ のいずれかであることを例示できる。ここで、 dpm は、金属錯体の配位子の一つをいい、 $dipivaloylmethanate$ のことである。また、 $(O-i-Pr)$ は、 $isopropoxy$ のことであり配位子の一つである。

また、本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置は、内部に処理室を形成する筐体壁と、前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカルを供給する少なくとも一つの酸素ラジカル発生機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入機構とを有することを特徴とする。

これらの構成要件のうち酸素ラジカル発生機構は、請求項 5 に記載された要件のため必要となる。これにより第 1 の絶縁膜が形成され得る。また、原料ガス導入機構と酸化剤ガス導入機構とは、請求項 14 に記載された要件のため必要となる。これにより第 2 の絶縁膜が形成され得る。したがって、この装置によれば、高誘電率材料の膜形成プロセスを、バリヤとなる層形成を前処理として連続的に行うことができるので低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

また、本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置は、内部に処理室を形成

- する筐体壁と、前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ガスを供給する酸素ガス導入機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記導入された酸素ガスを酸素ラジカル化する少なくとも一つの紫外線照射機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構と、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入機構とを有することを特徴とする。

- これらの構成要件のうち酸素ガス導入機構と紫外線照射機構とは、請求項 6 に記載された要件のため必要となる。これにより第 1 の絶縁膜が形成され得る。また、原料ガス導入機構と酸化剤ガス導入機構とは、請求項 14 に記載された要件のため必要となる。これにより第 2 の絶縁膜が形成され得る。したがって、この装置によれば、高誘電率材料の膜形成プロセスを、バリヤとなる層形成を前処理として連続的に行うことができるので低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

- ここで、好ましい例として、さらに、前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカルを供給する酸素ラジカル発生機構を有してもよい。これにより、第 2 の膜の形成膜質を向上すべく成膜の残留物を除去することができる。

- また、好ましい例として、前記紫外線照射機構は、紫外線ランプと、前記筐体壁内の処理室と前記紫外線ランプの位置する空間とを隔てかつ前記紫外線ランプの発する紫外線を透過する窓部材と、前記紫外線ランプの存在する側とは前記窓部材をはさんで反対側に設けられ、前記窓部材を前記処理室と気密に分離可能なシャッターとを有する構成とするこ

とができる。これにより、第２の絶縁膜を形成するときにシャッターを閉じることができるので、窓部材に第２の絶縁膜が堆積するのを容易に防止でき装置のメンテナンス性を向上する。

- また、好ましい例として、さらに、前記半導体基板が載置されたサセ
5 プタを回転するサセプタ回転機構を有してもよい。これにより、特に、
第１の絶縁膜形成の面内均一性を向上できる。

- また、以上述べた本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置をクラスター
ツールの一部として持つことにより、高誘電率材料の膜形成プロセスを、
バリヤとなる層形成を前処理として連続的に行うことができ低負担で高
10 誘電率材料のゲート形成が可能なクラスターツールが実現できる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示す構成図である。

- 15 図２Ａ、図２Ｂは、図１における紫外線照射機構１９、２０のシャッター２３の構成をさらに詳細に説明するための図である。

図３は、図１におけるガス導入機構１８の周囲をさらに詳細に説明するための図である。

- 図４は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜の方法を説明する
20 流れ図である。

図５は、図４で言及したステップ５２の一例を詳細に示す流れ図である。

図６は、図４で言及したステップ５２に含まれる酸化膜形成の結果を示す図である。

- 25 図７は、図６に示された酸化膜の酸窒化膜化の結果を説明する図である。

図 8 は、図 7 に示された酸化膜の膜厚測定結果を示す図である。

図 9 は、図 4 で言及したステップ 53 の一例を詳細に示す流れ図である。

図 10 は、図 1 とは異なる本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示す構成図である。

図 11 は、図 10 における酸素ラジカル発生機構 91、92 の具体例を示す模式的な正面（一部断面）図である。

図 12 は、本発明の実施形態に係るクラスターツールの概略構成の一例を示す平面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明では、別個に形成されたとく薄い第 1 の絶縁膜の上に高誘電率の第 2 の絶縁膜を形成する。したがって、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成の後に行うので、基板に対して安定した高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

15

以下では、本発明の実施形態を図面を参照しながら説明する。

図 1 は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示す構成図であり、この成膜装置により本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜方法を実施し得る。

20 同図に示すように、このゲート絶縁体成膜装置は、内部に処理室を構成する筐体壁 11、被処理体（半導体基板）12 を載置するサセプタ 13、被処理体 12 を加熱するヒータ 14、サセプタを回転するモータ 15、処理室内を所定の圧力に減圧または排気する減圧機構 16、処理室を気密に開閉可能で被処理体 12 の搬入・搬出を行うためのゲートバルブ 17、処理室に所定のガスを供給するガス導入機構 18、処理室のガスに紫外線を照射する紫外線照射機構 19、20 を有する。

25

紫外線照射機構 19、20 は、紫外線ランプ 21 と、紫外線ランプ 21 を処理室側と隔てる窓部材 22 と、窓部材 22 を処理室と気密に分離可能なシャッター 23 とを有する。

5 筐体壁 11 は、内部に気密な処理室を構成し、例えば、内壁に石英を用いて被処理体 12 への汚染源とならないように構成される。また、内壁に不要な膜が成長するのを抑制するため内壁を温度制御するようにしてもよい。

10 サセプタ 13 は、載置面が処理室の平面位置としてほぼ中央に位置するように処理室内に設けられ、処理室に搬入された被処理体 12 を処理のため処理面を上にして水平に載置するためのものである。

ヒータ 14 は、サセプタ 13 に設けられ、サセプタ 13 に載置された被処理体 12 を処理のため所定の温度に加熱するものである。

15 モータ 15 は、処理室内のサセプタ 13 とともにサセプタ 13 に載置された被処理体 12 を水平面内で回転するものである。被処理体 12 の回転により膜形成の面内均一性を向上することを意図する。また、モータ 15 は、処理室内部と外部とのシール機能を有し処理室内部の気密を保つように処理室外部に設けられる。

減圧機構 16 は、処理室内部を減圧または排気するように処理室に接続して設けられる。

20 ゲートバルブ 17 は、被処理体 12 の主面が水平方向に向いた姿勢のまま搬入・搬出しやすいように筐体壁 11 の側面に設けられる。

ガス導入機構 18 は、筐体壁の 11 の側面に設けられ、複数のガスを導入可能である。このような筐体壁 11 の側面からのガス導入は、通常の CVD 処理で通常用いられる上方に設けられたシャワーヘッドタイプの導入方法とは異なる。

紫外線照射機構 19、20 は、筐体壁 11 の上壁であって被処理体 1

2 の中心よりやや偏心した位置の上方に設けられ、処理室に導入される酸素ガスを酸素ラジカル化するためのものである。図示のような 2 つに限らず、処理室内部に発生させる酸素ラジカルが被処理体 1 3 により均一に作用するように 3 以上設けてもよい。

- 5 なお、サセプタ 1 3 の温度制御、モータ 1 5 の回転制御（停止／回転の制御も含む。）、減圧機構 1 6 による圧力制御などは、情報処理装置（図示せず）からの制御信号により行うようにしてもよい。

図 2 A、図 2 B は、紫外線照射機構 1 9、2 0 のシャッター 2 3 の構成をさらに詳細に説明するための図であって、同図 A は、シャッター 2
10 3 の平面図であり、同図 B は、紫外線照射機構 1 9、2 0 におけるシャッター 2 3 部分のやや詳細な正面図である。

同図 A に示すように、シャッター 2 3 は、ほぼ円形で板状の板部材 2
3 a と、板部材 2 3 a のひとつの直径方向に突き出した軸部材 2 3 b とを有する。また、同図 B に示すように、シャッター 2 3 は、紫外線照射
15 機構 1 9、2 0 の筒部材 1 9 a の内壁に嵌合することにより、シャッター閉の状態として筒部材 1 9 a 内部の空間を上下に分離する。このとき、同図 B に示すように、シール材 3 1、3 2 が筒部材 1 9 a の内壁に設けられることにより上下の気密を保つ。

また、シャッター開の状態とするには、同図 B の破線で示すように、
20 軸部材 2 3 b を軸としてシャッター 2 3 をほぼ 9 0 ° 回転する。

このようなシャッター 2 3 の機能により、紫外線を処理室内部のガスに照射する必要がない場合に、窓部材 2 2 を処理室内部の雰囲気と気密に隔てることが可能になる。窓部材 2 2 は、紫外線を透過するため材質として例えば石英を用いることができるが、シャッター 2 3 を閉めること
25 により窓部材 2 2 に予定しない膜形成がなされることを抑制できる。

図 3 は、ガス導入機構 1 8 の周囲をさらに詳細に説明するための図で

ある。同図に示すように、ガス導入機構 18 の内部には複数（例えば図示のように 4 つ）のガス導入管が配され、そのそれぞれは、マスフローコントローラ 41、42、43、44 を有する。マスフローコントローラ 41～44 の上流側には、ガス供給源 45、46、47、48 がそれぞれ配される。

ガス供給源 45～48 には、所定のガスが貯留され、また、所定の温度に制御されるようにしてもよい。マスフローコントローラ 41～44 は、所定の量のガスをガス供給源 45～48 から処理室内部に供給するよう動作する。このような温度制御、流量制御は、情報処理装置（図示せず）からの制御信号により行うことにしてもよい。

次に、以上説明したゲート絶縁体成膜装置を用いた成膜方法について、すでに説明した図 1 とともに図 4 ないし図 9 を用いて説明する。

図 4 は、本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜の方法を説明する流れ図である。この成膜方法は、同一の処理室においてごく薄く下地となる第 1 の膜とその上層に位置する高誘電率の第 2 の膜とを連続的に形成するものである。

すなわち、図 4 に示すように、まず、被処理体 12 を筐体壁 11 内の処理室に搬入し（ステップ 51）、処理室に所定の条件を設定して第 1 の膜を形成する（ステップ 52）。第 1 の膜が形成されたら、処理室の条件を別の所定のものに設定し直して第 2 の膜を形成する（ステップ 53）。このようにして、第 1 の膜、第 2 の膜が形成されたら処理室から被処理体 12 を搬出する（ステップ 54）。

図 5 は、上記で言及したステップ 52 の一例を詳細に示す流れ図である。すなわち、被処理体（ウエハ）12 をサセプタ 13 のヒータ 14 により所定の温度になるよう加熱し、処理室を減圧機構 16 により所定の圧力に設定し、ガス導入機構 18 を動作させて所定の雰囲気になるよう

ガスを導入する（ステップ 6 1）。

ここで、例えば、温度は、400～500℃程度、圧力は、133～1330 Pa（1～10 Torr）程度とし、酸素ガスを0.1～10 リットル／min 程度の流量で導入することができる。

- 5 次に、シャッター 23 の状態を開として、モータ 15 により被処理体 12 を回転させながら、所定時間、紫外線照射機構 19、20 により処理室に導入されたガスに紫外線を照射する（ステップ 6 2）。

ここで、例えば、紫外線は波長 172 nm のものを用い、その出力エネルギー密度を 10～50 W/cm² 程度にして、5 分程度照射すること
10 ができる。

このような処理により、Si の半導体基板（被処理体 12）の処理面上に SiO₂ 膜をごく薄く（例えば、0.6～0.8 nm 程度に）形成することができる。

- このように膜厚を制御しつつごく薄い下地層たる SiO₂ 膜のような
15 比較的低誘電率の膜を、上層の高誘電率膜とのバリアとして形成することが本実施形態の一つの特徴である。

- このようなバリア層により、高誘電率膜が半導体基板と混じり合い膜質劣化を起こすのを防止する。また、膜厚を制御された上でごく薄く形成できるので、下地層自体は低誘電率とは言え、下地と上層との膜全体
20 としての高誘電率性を損じるまでの影響をもたらさない。したがって、上層の高誘電率材料の特性を生かしたゲート絶縁膜を形成できる。

- 図 6 は、紫外線照射エネルギーを変化させたときの、形成される SiO₂ 膜の厚さの依存性を測定した結果を示す図である。処理条件として、温度を 450℃、圧力を 665 Pa（5 Torr）として、酸素ガスを
25 1 リットル／min 程度の流量で導入し、5 分の処理を行ったものである。横軸の紫外線照射エネルギー 100% が 50 W/cm² の照射エネルギー

ギに対応する。膜厚は、XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) を用いて光電子脱出深さ換算により求めている。

図6に示されるように、ごく薄いSiO₂膜が紫外線照射エネルギーによって膜厚制御性よく形成されている。この例では、紫外線照射エネルギーの強弱により形成膜厚の制御性が確保されることを示しているが、圧力や処理時間を変えることによって膜厚を制御することが可能である。

図5に示した処理は、上記のような酸化膜の形成のみではなく、形成された酸化膜をさらに酸窒化膜に改質する処理を加えてもよい。酸化膜を酸窒化膜に改質する例について図7、図8を参照して説明する。

例えば酸化膜を上記のようにして例えば0.7nm程度に形成し、そのあと、ラジカル化された窒素を処理室に導入する。処理条件は、温度を450℃程度、圧力を1.33~3990Pa (0.01~30Torr) 程度とし、窒素を1~300sccm (sccmは、標準時換算での立方センチメートル毎分) 程度、Arを0.1~2リットル/min程度の流量で導入することができる。窒素のラジカル化は、例えば処理室とは異なる場所において窒素ガスにマイクロ波を照射して行う。なお、このような窒素のラジカル化を行うマイクロ波の照射場所は図1ないし図3には図示されないが、ガス供給源45 (46、47、48) とマスフローコントローラ41 (42、43、44) との間に設けることができる。

図7は、処理時間を変えたときの形成膜中の窒素濃度変化を測定した一例である。処理条件は、温度を450℃、圧力を133Pa (1Torr) とし、窒素ラジカルを5sccm、Arを0.71リットル/minの流量で処理室に導入したときである。図7に示すように、目標とする膜中の窒素濃度を、改質膜として十分機能し得る例えば7%程度に

するには200秒弱の処理を行えばよい。なお、膜中の窒素濃度の制御は、処理時間の増減の他に、窒素ラジカルの導入濃度や処理圧力の増減によっても行うことが可能である。

図8は、図7に示された例により形成された改質膜の膜厚を測定したものである（横軸が、図7において測定された窒素濃度であり、縦軸がここで測定された膜厚である。）。膜厚は、XPSを用いて求めている。上記のように例えば膜中の窒素濃度を7%とすると、膜厚は1.2nmになり、すなわち、改質処理に伴い膜厚が増加するがそれでも依然ごく薄いバリア層が形成されることが示されている。

図9は、上記図4で言及したステップ53の一例を詳細に示す流れ図である。すなわち、まずウエハ（被処理体12）をヒータ14により所定の温度に設定し、処理室を減圧機構16により所定の圧力に設定する（ステップ71）。このとき、紫外線照射機構19、20のシャッター23を閉じる（同）。

ここで、例えば、温度を250～300℃程度、圧力を13～133Pa（0.1～1Torr）程度とすることができる。

次に、ガス導入機構18を動作させてステップ72に示すような所定順序の処理を行う。この処理は、原料ガスを処理室内に流し、これを被処理体12の表面に吸着させ、吸着させた原料ガスの分子レベルの不要部分を酸化剤により気体化し除去するという手順を繰り返すことにより、徐々に高精度に膜を成長させていくものであり、ALD（atomic layer deposition）と呼ばれる手法である。この手法によれば、被処理体12の表面への原料ガスの吸着は、分子レベルで薄くかつ一様に行われるので、処理室へのガス導入は、図1に示すように筐体壁11の側面からとしても問題にはならない。

図9に示すフローにおいては、原料ガスとして2種のを交互に用

- い、かつそれらを酸化する酸化剤ガス導入を 1 回の原料ガス導入ごとに行ない、さらに、原料ガス導入および酸化剤ガス導入に先だって前段階のガスのパージを行う。パージするのは、被処理体 12 の表面での吸着または酸化という反応がガス導入によりなされればもはやその雰囲気は
- 5 必要ないからである。

そこで、ステップ 72 では、まず、第 1 の原料ガスを、ガス導入機構 18 を動作させて処理室内に流す（ステップ 73）。これにより、分子レベルで被処理体 12 の表面上（より詳しくいうと下地層たる第 1 の膜上）に第 1 の原料ガスが吸着する。

- 10 次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構 18 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、第 1 の原料ガスをパージする（ステップ 74）。

次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつ処理室にガス導入機構 18 を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す（ステップ 75）。

- 15 これにより、被処理体 12 の表面に吸着した第 1 の原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。

次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構 18 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをパージする（ステップ 76）。

- 20 次に、第 2 の原料ガスをガス導入機構 18 を動作させて処理室内に流す（ステップ 77）。これにより、分子レベルで被処理体 12 の表面上に第 2 の原料ガスが吸着する。

- 次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構 18 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、第 2 の原料ガスを
- 25 パージする（ステップ 78）。

次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつ処理室にガス

導入機構 18 を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す（ステップ 79）。
これにより、被処理体 12 の表面に吸着した第 2 の原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。

次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構
5 18 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをパージする（ステップ 80）。

以上のように、2 種の原料ガスを、交互に被処理体 12 表面に吸着させかつ分子レベルでの不要部分を除去するという手順により、被処理体 12 の表面に形成される膜の成分は、それぞれの原料ガスに含まれる金属ないし半導体の原子がいずれも含まれる化合物とすることができる。
10 高誘電率の化合物にはこのような 2 種以上の金属ないし半導体の原子が含まれるものがあり、このような材質の膜であっても ALD によれば、上記のようにして比較的簡単に高精度かつ均一性高く形成することができる。

15 なお、ステップ 73 からステップ 80 までは、所定の第 2 の膜の膜厚が形成されるまで繰り返される。このようにして高誘電率たる第 2 の膜を形成することにより、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成たる前処理に連続して行うので、低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能になる。

20 具体的な例でいうと、例えば、第 1 の原料ガスとして $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ を、第 2 の原料ガスとして $TEOS$ を、酸化剤ガスとして H_2O をそれぞれ挙げることができる。これにより形成される第 2 の膜（高誘電率膜）は、 $ZrSiO_x$ である。

$Zr(OC(CH_3)_3)_4$ を流す条件、 $TEOS$ を流す条件、酸化剤
25 ガスを流す条件は、それぞれ上記のように温度を $250 \sim 300^\circ C$ 程度、圧力を $13 \sim 133 Pa$ ($0.1 \sim 1 Torr$) 程度とすることができ

る。その場合、流量は、それぞれ、 $0.1 \sim 10 \text{ sccm}$ 程度、流す時間は数秒から数十秒とすることができる。

また、パージガスには、例えばArを用いることができ、その場合の温度、圧力も上記と同程度に設定することができる。流量、時間は、
5 それぞれ $0.1 \sim 10 \text{ リットル/分}$ 、数秒～数十秒とすることができる。

実験によればこれらの条件によりステップ73からステップ80を20回程度繰り返すことにより例えばZrSiO_xの膜を3～4nm程度の厚さで形成することができる。

10 なお、原料ガスは、1種のもののみ使用して高誘電率膜を形成することもできる。また、この場合を含めて、酸化剤は、原料ガス、形成膜質を考慮して適宜選択することができる。図9に示したフローに代えて用いることができる、原料ガスを1種とする場合の手順例を述べる。

例えば、高誘電率膜としてAl₂O₃膜を形成する場合には、まず、
15 原料ガスとしてAl(CH₃)₃を用意し、適当な容器で温度20℃～50℃、例えば25℃程度でArガスとのバブリングを行う。Arガスは数10～100sccmで容器に導入する。バブリングされた原料ガスはガス導入機構18により処理室に1秒程度流される。なお、上記容器は、図1ないし図3には示されていないが、ガス供給源45（46、
20 47、48）とマスフローコントローラ41（42、43、44）との間に設けることができる。

次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構18を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、原料ガスをパージする。

25 次に、減圧機構16を動作させて処理室から排気しかつ処理室にガス導入機構18を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す。これにより、被

処理体 1 2 の表面に吸着した原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。そして、減圧機構 1 6 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構 1 8 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをパージする。

- 5 以上のような、1 種類の原料ガス $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ を被処理体 1 2 表面に吸着させ、酸化剤により分子レベルでの不要部分を除去するという手順を交互に繰り返すことにより、被処理体 1 2 の表面（下地層の上）に Al_2O_3 の高誘電率膜を原子層で制御された膜厚で形成することができる。
- 10 なお、この場合の処理条件は、例えば、被処理体 1 2 の温度を $30^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ とし、酸化剤には水蒸気を用い数 $10 \sim 100 \text{ sccm}$ 程度で処理室に流すようにすることができる。また、処理室に原料ガスおよび酸化剤ガスそれぞれを流すときに、それらを被処理体 1 2 を介して互いに反対側から流すようにすることもできる。この場合には、図 1
- 15 に示す装置において、筐体壁 1 1 に備えられるガス導入機構 1 8 を、筐体壁 1 1 の対向する側面に 1 つずつ設けるようにする。ゲートバルブ 1 7 は、ガス導入機構 1 8 の備えられる位置を避けて筐体壁 1 1 に設ける。
- 原料ガスを 1 種のみ使用して高誘電率膜を形成するもう一つの例として、 HfO_2 膜を形成する場合を述べる。この場合、原料ガスとして
- 20 $\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ を用意し、適当な容器で温度 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、例えば 100°C 程度で Ar ガスとのバブリングを行う。 Ar ガスは数 $10 \sim 100 \text{ sccm}$ で容器に導入する。バブリングされた原料ガスはガス導入機構 1 8 により処理室に 1 秒程度流される。
- 次に、減圧機構 1 6 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構
- 25 1 8 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、原料ガスをパージする。

次に、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつ処理室にガス導入機構 18 を動作させて酸化剤ガスを処理室に流す。これにより、被処理体 12 の表面に吸着した原料ガスの分子レベルにおける不要部分を気体化し除去する。そして、減圧機構 16 を動作させて処理室から排気しかつガス導入機構 18 を動作させて例えば不活性ガスを処理室に流し、酸化剤ガスをバージする。

以上のような、1 種類の原料ガス $\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ を被処理体 12 表面に吸着させ、酸化剤により分子レベルでの不要部分を除去するという手順を交互に繰り返すことにより、被処理体 12 の表面（下地層の上に）に HfO_2 の高誘電率膜を原子層で制御された膜厚で形成することができる。

なお、この場合の処理条件は、例えば、被処理体 12 の温度を $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ とし、酸化剤には水蒸気を用い数 $10 \sim 100 \text{ sccm}$ 程度で処理室に流すようにすることができる。

15 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620

成であれば、ガス導入機構 18 から原料ガス、酸素ガス、キャリアガスを導入し、また、被処理体 12 の処理面の処理均一性を向上するためモータ 15 によりサセプタ 13 を回転する。また、BST の膜形成であれば、原料ガスを $\text{Ba}(\text{dpm})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{dpm})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{Pr})_2(\text{dpm})_2$ の 3 種として同様に行うことができる。

温度は $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 、圧力は $13 \sim \text{数 } 100 \text{ Pa}$ ($0.1 \sim \text{数 Torr}$)、原料ガス流量を $1 \sim 10 \text{ mg/min}$ とし、酸素ガス、キャリアガスの流量を $100 \sim \text{数 } 1000 \text{ sccm}$ とする。

これにより、同一の処理室において第 1 の膜形成に続いて連続的に CVD を用いて高誘電率の第 2 の膜を形成することができる。

なお、図 1 に示したゲート絶縁体成膜装置によれば、下地層たる第 1 の膜について ALD または CVD により形成することも可能である。すなわち、ALD であれば、ガス導入機構 18 から、原料ガス、酸化剤ガス、パージガスを所定手順で導入し、CVD であれば、ガス導入機構 18 から原料ガス、酸化剤ガス、キャリアガスを導入する。

この場合、ALD の原料ガスには、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、TEOS などを用いることができ、その酸化剤は、 H_2O 、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 などを用いることができる。

また、CVD の酸化剤ガスには、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 $(\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 などを用いることができ、原料ガスには、 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、TEOS、 $(\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3)$ 、 $(\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3)$ などを用いることができる。

ALD、CVD いずれの場合も、第 1 の膜には SiO_2 の他、 SiON 、 Si_3N_4 を選択することができる。

また、ALD であれば、形成膜質を改善するための工程を加えることもできる。すなわち、ALD により形成される膜中の、本来であれば気

体化して除去すべき成分の除去である。このため、処理室内の雰囲気
酸素ラジカルが含まれるように設定する工程を加える。これを図 1 に示
したゲート絶縁体成膜装置で行うためには、ガス導入機構 18 から酸素
ガスを導入し、紫外線照射機構 19、20 を動作させて酸素ラジカルを
5 発生させればよい。

また、ALD、CVD を用いず、半導体基板を直接酸化剤ガスにより
酸化し下地層たる第 1 の膜を形成するようにすることもできる。この場
合、酸化剤ガスには O_2 、 O_3 、 H_2O 、 $(H_2 + O_2)$ 、 H_2O_2 、 NO 、
 N_2O 、 NO_2 などを用いることができる。

10 次に、図 1 とは異なる本発明の実施形態に係るゲート絶縁体成膜装置
について図 10 を参照して説明する。図 10 は、本発明の実施形態に係
るゲート絶縁体成膜装置を模式的に示す構成図であり、すでに説明した
構成要素には同一番号を付しその構成・動作説明を省略する。

図 10 のゲート絶縁体成膜装置においては、紫外線照射機構 19、2
15 0 に代えて酸素ラジカル発生機構 91、92 が筐体壁 11 に接続して設
けられる。酸素ラジカル発生機構 91、92 は、筐体壁 11 の上面であ
って偏心した位置に設けられ、モータ 15 による被処理体 12 の回転と
あいまって、被処理体 12 への処理の面内均一性を向上すべく動作する。
このため、図示のような 2 つに限らず、3 以上設けてもよい。

20 このゲート絶縁体成膜装置を用いる本発明に係るゲート絶縁体成膜方
法も、図 4 に示した流れ図により実施される。このうち、ステップ 52
については、図 5 に示したような酸素ガスに紫外線を照射する方法では
なく、酸素ラジカルを、直接、酸素ラジカル発生機構 91、92 から供
給する。

25 また、酸素ラジカル発生機構 91、92 は、図 9 で説明したステップ
72 において、ステップ 73 ないし 80 を行う間のいずれかのタイミン

グにおいて形成膜質を改善するため動作させることもできる。これは、前述のように、ALDにより形成される膜中には、本来であれば気体化して除去すべき成分が残留することが考えられる。そこで、処理室内の雰囲気酸素ラジカルが含まれるように設定する工程を加えるものである。

5 なお、酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2 に加えて紫外線照射機構 1 9、2 0 をも具備し、第 1 の工程（ステップ 5 2）は、紫外線照射機構 1 9、2 0 を用い、第 2 の工程（ステップ 5 3）における膜質の向上のためには酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2 を用いるというように使い分けるようにすることもできる。

図 1 1 は、酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2 の具体例を示す模式的な正面断面図である。

同図に示すように、この酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2 は、マイクロ波をマイクロ波アンテナ 1 0 5 から放射し、酸素導入口 1 0 6、1 0 7 から導入される酸素をプラズマ化し酸素ラジカルを発生させるものである。

プラズマを発生させる空間 1 0 3 は、側面を例えばステンレス鋼 1 0 1 で覆われ、下面は、例えば石英製のシャワーヘッド 1 0 2 を介して、被処理体 1 2 の処理室と接続される。また、プラズマを発生させる空間 1 0 3 の上面は、酸素ガスが供給されるシャワーヘッド 1 0 4 が配置される。さらに、発生させるプラズマの密度を向上し効率的に酸素ラジカルを生成するため、空間 1 0 3 を形成するステンレス鋼 1 0 1 の取り囲んで環体状の磁石 1 0 8 が設けられ、空間 1 0 3 に磁場を形成する。

マイクロ波は、例えば、周波数 2 . 4 5 G H z、出力 1 0 0 ~ 1 0 0 0 W のものを用いることができる。

この酸素ラジカル発生機構 9 1、9 2 を用いて、下地層たる第 1 の膜

を形成する条件としては、例えば、温度を600～800℃、圧力を数100Pa（数Torr）とし、酸素ガスの流量を0.01～5リットル/min、その時間を数分とすることができる。

次に、本発明に係るクラスターツールについて図12を参照して説明
5 する。

図12は、本発明に係るクラスターツールの概略構成の一例を示す平面図である。このクラスターツールは、処理対象としての被処理体に対して成膜処理、アニール処理、自然酸化膜除去処理等の各種の処理を行う。

処理システム1には、上記各種処理を行う処理チャンバ112～115
10 および真空引き可能な移載室111が設けられ、処理チャンバ112～115および移載室111は、ゲートバルブ118～121を介して連結されている。

ロードロック室116、117は、ゲートバルブ122、123を介して移載室111と連結されるとともに、ゲートバルブ124、125
15 を介して外部との間で被処理体の搬入・搬出ができる。

処理チャンバ112～115には、被処理体を載置するサセプタがそれぞれ設けられ、被処理体に対して成膜処理、アニール処理、自然酸化膜除去処理等の各種の処理を行う。

移載室111内には、屈伸及び旋回自在に構成された移載アーム126
20 が設けられ、移載アーム126は、各処理チャンバ112～115の間およびこれらとロードロック室116、117との間で被処理体の受け渡しを行う。

ロードロック室116、117には、ウエハ載置台および図示しない真空ポンプが設けられ、移載アーム126がウエハ載置台に載置された
25 被処理体を処理チャンバ112～115に搬送することにより、大気中に開放することなく、被処理体の受け渡しを行うことができる。

- このクラスターツールでは、ロードロック室 1 1 6、1 1 7、移載室 1 1 1 および処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 がそれぞれ独立して真空引き可能になっており、ロードロック室 1 1 6、1 1 7、移載室 1 1 1、処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 の順に真空度を高めることができる。そして、
- 5 外部から被処理体を処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 に搬入する場合、まず、被処理体をロードロック室 1 1 6 か 1 1 7 に搬入する。次に、ロードロック室 1 1 6、1 1 7 に搬入された被処理体を移載アーム 1 2 6 により移載室 1 1 1 に搬入し、移載室 1 1 1 に搬入された被処理体を移載アーム 1 2 6 により処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 に搬入する。
- 10 これにより、被処理体を処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 に出し入れする際においても、処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 内が大気にさらされることを防止することが可能となり、処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 内が大気により汚染されたり、大気中のパーティクルが処理チャンバ 1 1 2～1 1 5 内に侵入したりすることを防止することが可能となることから、高精
- 15 度のプロセス処理を実現することが可能となる。
- また、処理チャンバ 1 1 2 から処理チャンバ 1 1 3 へ被処理体を移動する場合、処理チャンバ 1 1 3 から処理チャンバ 1 1 4 へ被処理体を移動する場合なども、同様に、被処理体への大気による汚染が防止される。
- すなわち、前述した本発明の実施形態に係るゲート絶縁体の成膜装置
- 20 をこのようなクラスターツールのいずれかの処理チャンバとして持つことにより、高誘電率材料の膜形成プロセスをバリヤとなる層形成たる前処理に連続して行うことができ、低負担で高誘電率材料のゲート形成が可能なクラスターツールが実現できる。

25 産業上の利用可能性

本発明に係るゲート絶縁体の成膜方法は、半導体製造産業において使

用することが可能である。本発明に係るゲート絶縁体の成膜装置およびクラスターツールは、半導体製造装置の製造産業において製造可能であり、また半導体製造産業において使用可能である。したがって、いずれも産業上の利用可能性を有する。

請 求 の 範 囲

1. 半導体基板の面上に、第1の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第1の絶縁膜を形成する第1の工程と、
- 5 前記形成された第1の絶縁膜上に、前記第1の比誘電率より大きな第2の比誘電率を有する材料を本質的な成分とする第2の絶縁膜を前記第1の絶縁膜の膜厚より厚く形成する第2の工程と
- を有することを特徴とするゲート絶縁体の成膜方法。
2. 前記第1の工程と前記第2の工程とは同一の処理室でなされることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
- 10 3. 前記第1の絶縁膜は、 SiO_2 、 SiON 、 Si_3N_4 のいずれかを本質的な成分とする膜であることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
4. 前記第2の絶縁膜は、 ZrSiO_x 、 ZrO_2 、 HfSiO_x 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrTiO_4 、 BST 、 STO 、 La_2O_3 、 La_2SiO_5 のいずれかを本質的な成分とする膜であることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
- 15 5. 前記第1の工程は、酸素ラジカルを含む雰囲気中でなされることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。
- 20 6. 前記酸素ラジカルは、酸素ガスに紫外線を照射して発生されたものであることを特徴とする請求項5記載のゲート絶縁体の成膜方法。
7. 前記酸素ラジカルは、酸素ガスに高周波電気エネルギーを供給することにより発生されたものであることを特徴とする請求項5記載のゲート絶縁体の成膜方法。
- 25 8. 前記第1の工程は、 SiO_2 膜を形成する工程と、前記形成された SiO_2 膜を酸化窒化膜に改質する工程とを具備することを特徴とする請

求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。

9. 前記第 1 の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に繰り返すことを特徴とする請求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。

10. 前記原料ガスは、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、TEOS のいずれかであり、前記酸化剤は、 H_2O 、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 のいずれかであることを特徴とする請求項 9 記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

- 10 11. 前記第 1 の工程が、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを交互に 1 回以上繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を 1 回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

- 15 12. 前記第 1 の工程は、酸化剤ガスないし原料ガスを前記処理室に導入することによりなされることを特徴とする請求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。

13. 前記酸化剤ガスないし原料ガスは、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 $(\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、TEOS、 $(\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3)$ 、 $(\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3)$ のいずれか一つ以上であることを特徴とする請求項 12 記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

14. 前記第 2 の工程は、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定しなされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返すことを特徴とする請求項 1 記載のゲート絶縁体の成膜方法。

15. 前記第2の工程の前記原料ガスは、Zr、Si、Hf、Ta、Al、Ti、Laのいずれか一つ以上を組成として有することを特徴とする請求項14記載のゲート絶縁体の成膜方法。

16. 前記第2の工程の前記原料ガスは、Zr(OC(CH₃)₃)₄、
5 SiH₄、SiH₂Cl₂、SiCl₄、TEOS、Al(CH₃)₃、Hf(N(C₂H₅)₂)₄のいずれか一つ以上であり、前記酸化剤は、H₂O、(H₂+O₂)、H₂O₂、O₂、O₃、NO、N₂O、NO₂のいずれかであることを特徴とする請求項14記載のゲート絶縁体の成膜方法。

17. 前記第2の工程が、前記処理室に原料ガスを含む雰囲気を設定し
10 なされる工程と、前記処理室に酸化剤を含む雰囲気を設定しなされる工程とを所定の順序で繰り返す間に、前記処理室に酸素ラジカルを含む雰囲気を1回以上設定することにより膜中の残留物を除去する工程を含むことを特徴とする請求項14記載のゲート絶縁膜の成膜方法。

18. 前記第2の工程は、原料ガスを前記処理室に導入することにより
15 なされることを特徴とする請求項1記載のゲート絶縁体の成膜方法。

19. 前記第2の工程の原料ガスは、Ta(O-Et)₅、Zr(OC(CH₃)₃)₄、Ba(dpm)₂、Sr(dpm)₂、Ti(O-i-Pr)₂(dpm)₂のいずれかであることを特徴とする請求項18記載のゲート絶縁体の成膜方法。

20. 内部に処理室を形成する筐体壁と、

前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、

前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、

25 前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、

前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカ

ルを供給する少なくとも一つの酸素ラジカル発生機構と、

前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構と、

前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入機構と

を有することを特徴とするゲート絶縁体の成膜装置。

2 1. 内部に処理室を形成する筐体壁と、

前記筐体壁内の処理室に設けられ、前記筐体壁内に搬入された半導体基板を載置するためのサセプタと、

10 前記サセプタに設けられ、前記載置された半導体基板を加熱する加熱体と、

前記筐体壁内の処理室の気圧を減圧する減圧機構と、

前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ガスを供給する酸素ガス導入機構と、

15 前記筐体壁に接続して設けられ、前記導入された酸素ガスを酸素ラジカル化する少なくとも一つの紫外線照射機構と、

前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に原料ガスを供給する原料ガス導入機構と、

20 前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス導入機構と

を有することを特徴とするゲート絶縁体の成膜装置。

2 2. 前記筐体壁に接続して設けられ、前記筐体壁内の処理室に酸素ラジカルを供給する酸素ラジカル発生機構をさらに有することを特徴とする請求項 2 1 記載のゲート絶縁体の成膜装置。

25 2 3. 前記紫外線照射機構は、

紫外線ランプと、

前記筐体壁内の処理室と前記紫外線ランプの位置する空間とを隔てかつ前記紫外線ランプの発する紫外線を透過する窓部材と、

前記紫外線ランプの存在する側とは前記窓部材をはさんで反対側に設けられ、前記窓部材を前記処理室と気密に分離可能なシャッターと

5 を有することを特徴とする請求項 2 1 記載のゲート絶縁体の成膜装置。

2 4 . 前記半導体基板が載置されたサセプタを回転するサセプタ回転機構をさらに有することを特徴とする請求項 2 0 記載のゲート絶縁体の成膜装置。

2 5 . 請求項 2 0 記載のゲート絶縁体の成膜装置と、

10 前記ゲート絶縁体の成膜装置が有する筐体壁とは異なる筐体壁によりその内部に第 2 の処理室を形成し、前記第 2 の処理室に搬入された半導体基板をアニールするアニール処理装置と、

前記ゲート絶縁体の成膜装置が有する筐体壁内部の処理室から前記アニール装置の前記第 2 の処理室に、前記ゲート絶縁体の成膜装置での処

15 理を終えた半導体基板を酸化雰囲気中にさらすことなく搬送する搬送機構と

を有することを特徴とするクラスターツール。

2 6 . 請求項 2 5 記載のクラスターツールにおいて、

前記ゲート絶縁体の成膜装置および前記アニール処理装置それぞれが

20 有する筐体壁とは異なる筐体壁によりその内部に第 3 の処理室を形成し、前記第 3 の処理室に搬入された半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去する自然酸化膜除去処理装置をさらに有し、

前記搬送機構は、さらに、前記第 3 の処理室から前記ゲート絶縁体の成膜装置が有する筐体壁内部の処理室に、前記自然酸化膜除去装置での

25 処理を終えた半導体基板を酸化雰囲気中にさらすことなく搬送することを特徴とする請求項 2 5 記載のクラスターツール。

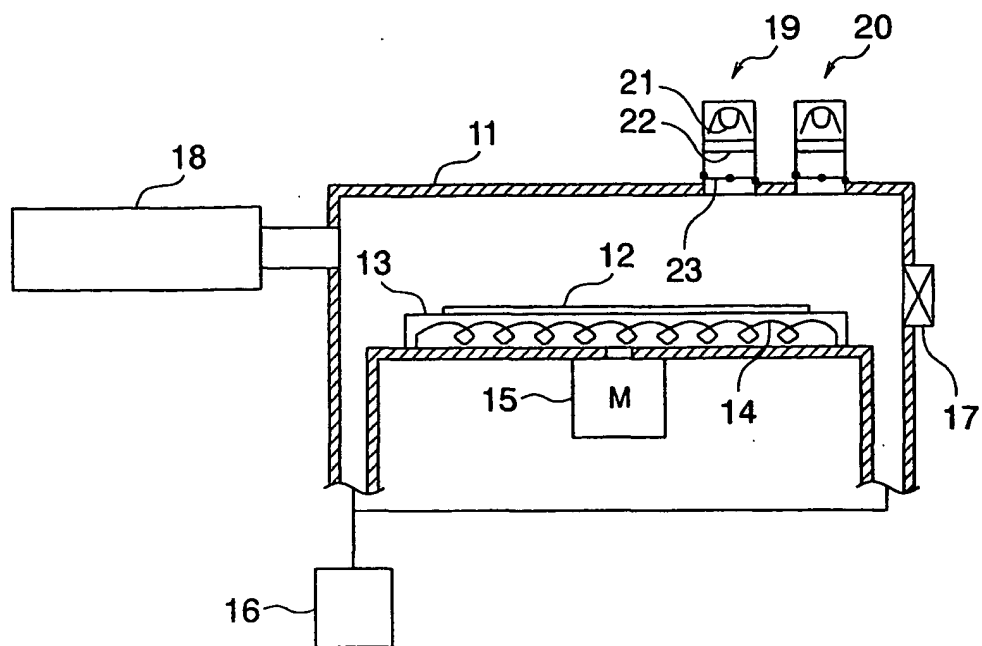


FIG. 1

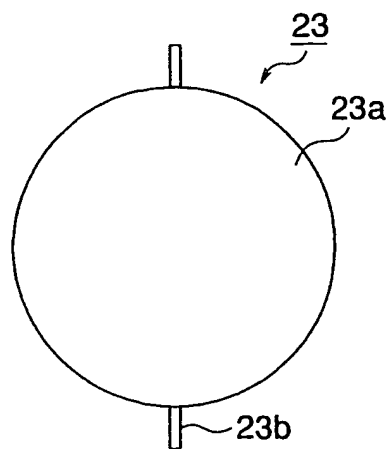


FIG. 2A

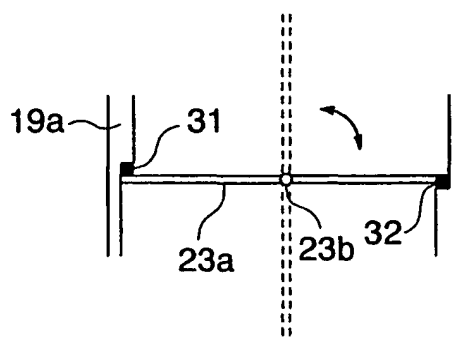


FIG. 2B

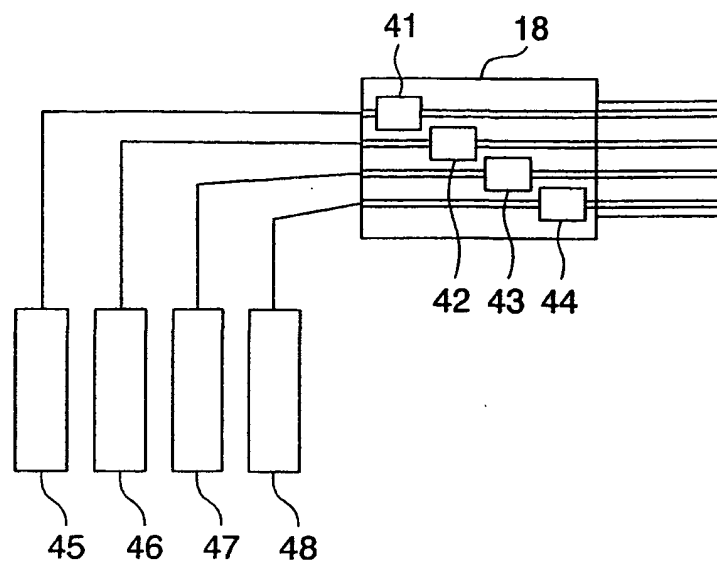


FIG. 3

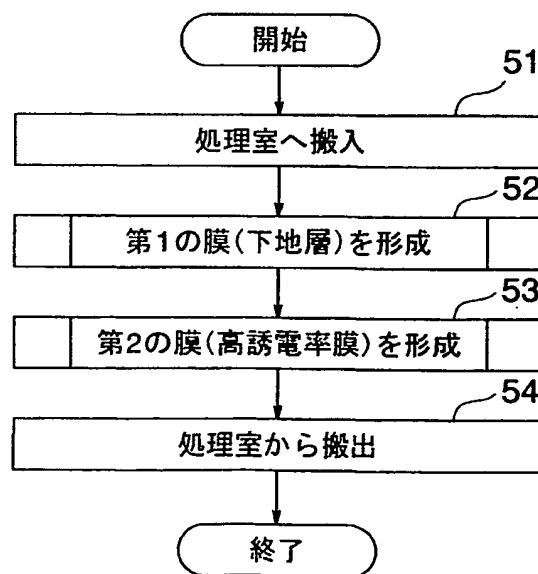


FIG. 4

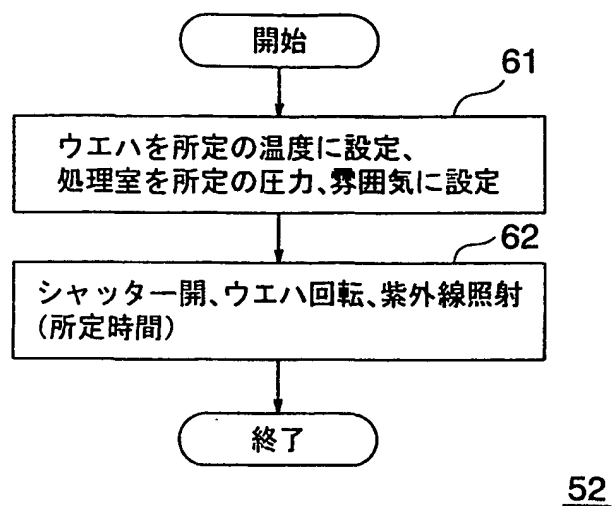


FIG. 5

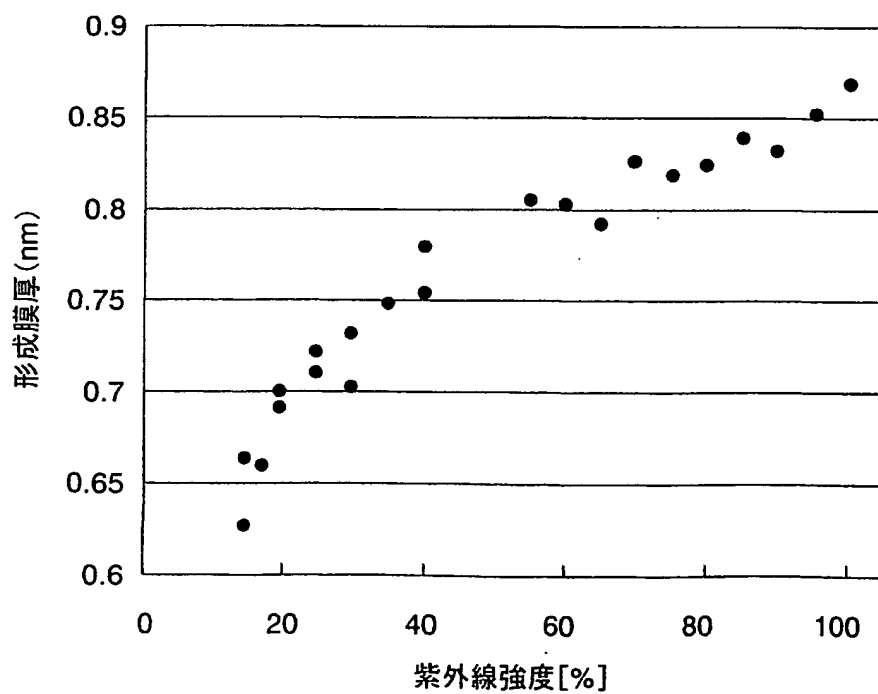


FIG. 6

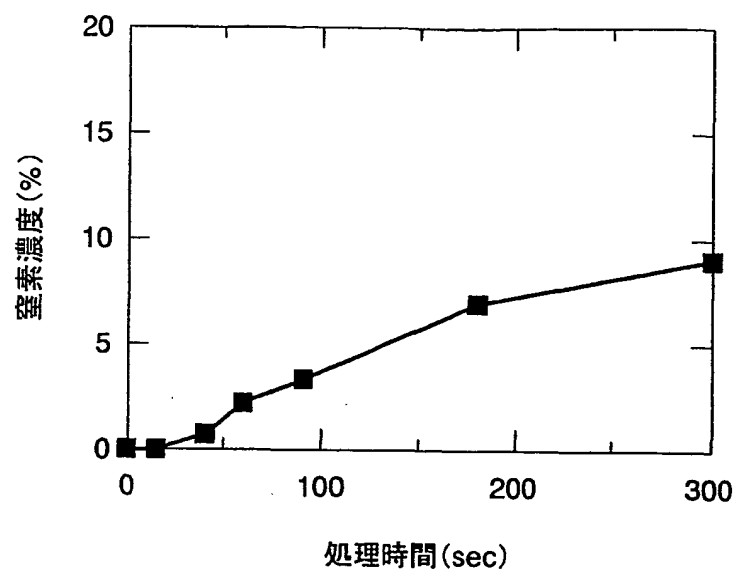


FIG. 7

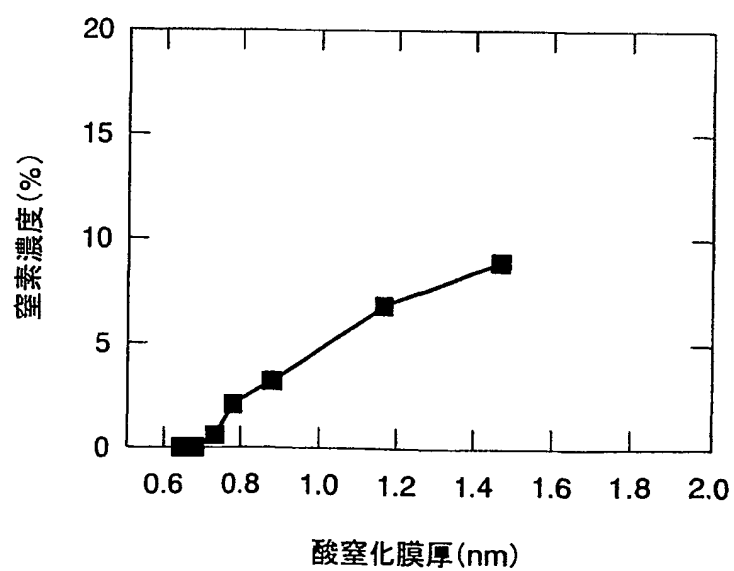
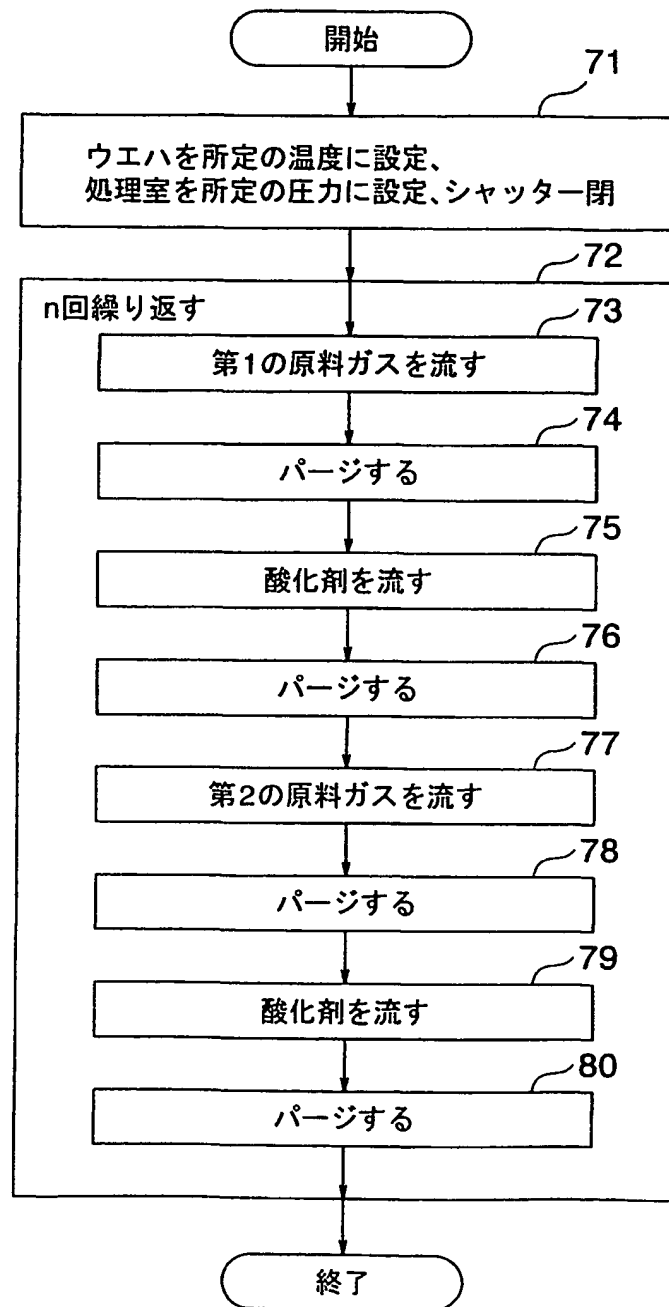


FIG. 8



53

FIG. 9

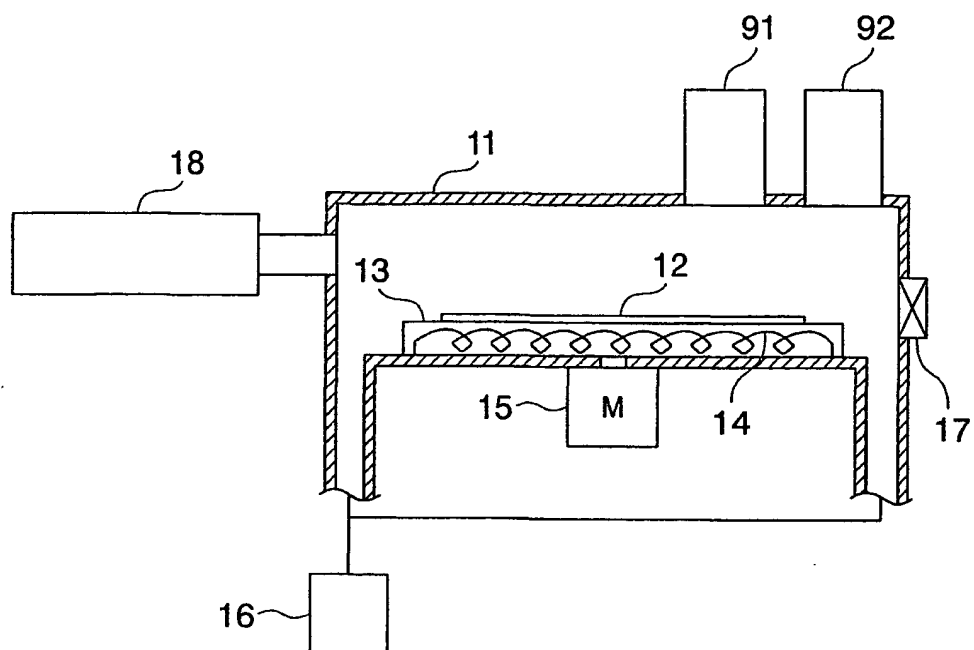


FIG. 10

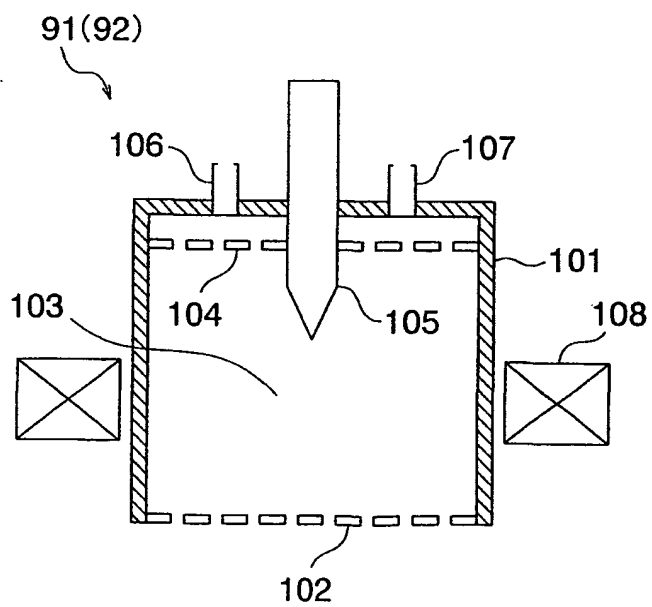


FIG. 11

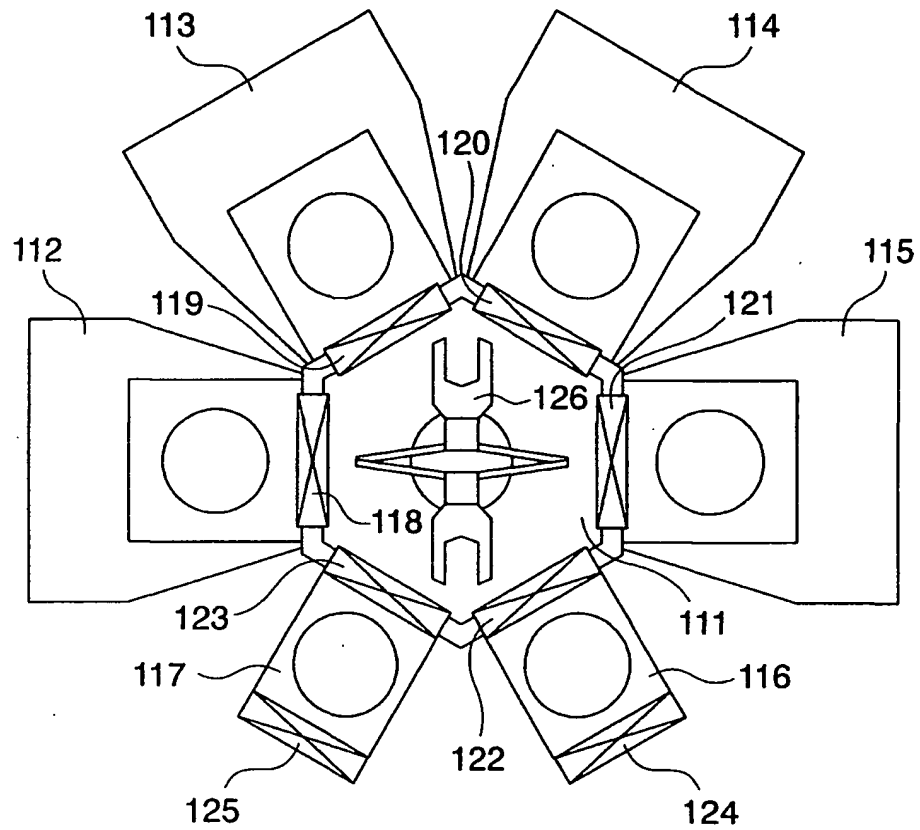


FIG. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L 21/336, H01L 29/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L 21/336, H01L 29/78, H01L 21/314-318, H01L 21/31, C23C16/30-40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INSPEC (DIALOG): (ZrO or HfO or TaO or AlO or TiO or BST STO) and MOS
JICST FILE (JOIS): (zirconium oxide+tantalum oxide)*gate (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6020024 A (Motorola, Inc.), 01 February, 2000 (01.02.00), column 2, line 59 to column 4, line 14	1-4, 8, 12, 13-19
Y	& JP 11-126902 A, Par. Nos. [0015] to [0019]	5-7, 9-11, 20-26
X	Journal of Applied Physics, Vol.87, No.12, 15 June, 2000, pages 8615 to 8620	1-4, 12-18
Y	Full text	5-11, 19-26
X	Journal of Applied Physics, Vol.86, No.11, 01 December, 1999, pages 6462 to 6467	1-4, 12-18
Y	Full text	5-11, 19-26
X	1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, (Proceedings), 01 September, 1998, pages 131 to 134	1-4, 12-18
Y	Full text	5-11, 19-26
Y	JP 9-148543 A (Toshiba Corporation), 06 June, 1997 (06.06.97), (Family: none)	1-8, 12, 13
A	Claims 1 to 3; Par. Nos. [0041], [0044]	9-11, 14-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2001 (10.12.01)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2001 (18.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08000

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol.18, No.3, May/June, 2000, pages 1742 to 1748; page 1744, right column, line 10 to page 1745, right column, line 6	1-26
X	JP 6-61448 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 04 March, 1994 (04.03.94),	20-24
Y	(Family: none) Par. Nos. [0021] to [0025], [0017], [0019]	25,26
X	US 5290609 A (Tokyo Electron, Limited), 01 March, 1994 (01.03.94),	20
Y	Full text & JP 5-267567 A Full text & KR 167570 B	21-26
Y	US 5695564 A (Tokyo Electron Limited), 09 December, 1997 (09.12.97), Figs. 1, 2, and their relevant descriptions & JP 8-111449 A Par. Nos. [0018] to [0044] & KR 172159 B	25,26
Y	JP 9-186108 A (Tokyo Electron, Limited), 15 July, 1997 (15.07.97), Par. Nos. [0010] to [0015] & KR 97052092 A	25,26
A	1998 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, ISBN:0-7803-4770-6, pages 216 to 217	1-26
A	International Electron Devices Meeting, (1999), IEDM Technical Digest, pages 327-330	1-26
PX	JP 2001-44140 A (Lucent Technologies Inc.), 16 February, 2001 (16.02.01),	1-16
PY	Par. Nos. [0009] to [0019] (Family: none)	17-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01L 21/336, H01L 29/78		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01L 21/336, H01L 29/78 H01L 21/314-318, H01L 21/31, C23C16/30-40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) INSPEC (DIALOG) : (ZrO or HfO or TaO or AlO or TiO or BST STO) and MOS JICSTファイル (JOIS) : (酸化ジルコニウム+酸化タンタル) *ゲート		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6020024 A (Motorola, Inc.) 01. 2月. 2000 (01. 02. 00) 第2欄第59行-第4欄第14行	1-4, 8, 12, 13-19
Y	& JP 11-126902 A 【0015】 - 【0019】	5-7, 9-11, 20-26
X	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 87, No. 12 (15 JUNE 2000)	1-4, 12-18
Y	p. 8615-8620 全文参照	5-11, 19-26
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10. 12. 01	国際調査報告の発送日 18.12.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今井 拓也 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	4M 9169 

C (続き) .. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 86, No. 11 (1 DECEMBER 1999) p. 6462-6467	1-4, 12-18
Y	全文参照	5-11, 19-26
X	1998 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS (予稿集) (01. 09. 98) p. 131-134	1-4, 12-18
Y	全文参照	5-11, 19-26
Y	JP 9-148543 A (株式会社東芝) 6. 6月. 1997 (06. 06. 97)	1-8, 12, 13
A	(ファミリー無し) 【請求項1】 - 【請求項3】、【0041】 【0044】	9-11, 14-26
Y	Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 18, No. 3 (May/June 2000) p. 1742-1748 第1744頁右欄第10行 - 第1745頁右欄第6行	1-26
X	JP 6-61448 A (松下電器産業株式会社) 4. 3月. 1994 (04. 03. 94)	20-24
Y	(ファミリー無し) 【0021】 - 【0025】 【0017】 【0019】	25, 26
X	US 5290609 A (Tokyo Electron Limited) 01. 3月. 1994 (01. 03. 94)	20
Y	全文参照 & JP 5-267567 A 全文参照 & KR 167570 B	21-26
Y	US 5695564 A (Tokyo Electron Limited) 9. 12月. 1997 (09. 12. 97) 第1図、第2図及び関係記載参照 & JP 8-111449 A 【0018】 - 【0044】 & KR 172159 B	25, 26

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-186108 A (東京エレクトロン株式会社) 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) 【0010】 - 【0015】 & KR 97052092 A	25, 26
A	1998 Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers, ISBN:0-7803-4770-6, p. 216-217	1-26
A	International Electron Devices Meeting, 1999. IEDM Technical Digest, p. 327-330	1-26
PX	JP 2001-44140 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 16. 2月. 2001 (16. 02. 01)	1-16
PY	【0009】 - 【0019】 (ファミリー無し)	17-26